

Resin for urethane lenses, lenses comprising the resin, and a process for preparation of the resin and the lenses.Patent Number: EP0422836, A3, B1

Publication date: 1991-04-17

Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU (JP); SASAGAWA KATSUYOSHI (JP); IMAI MASAO (JP); SUZUKI TOSHIYUKI (JP)

Applicant(s):: MITSUI TOATSU CHEMICALS (JP)

Requested Patent: JP3124722

Application Number: EP19900310889 19901004

Priority Number (s): JP19890262204 19891009

IPC Classification: C08G18/38 ; C08G18/75 ; G02B1/04

EC Classification: C08G18/32A, C08G18/38H9, C08G18/38H30, C08G18/75D, G02B1/04B

Equivalents: CA2027062, DE69011796D, DE69011796T, ES2060060T, JP2031181C,
JP7068326B, KR9306918, US5059673

Abstract

A resin for urethane lenses is here disclosed which is obtained by reacting an alicyclic isocyanate compound represented by the formula (I) and/or an alicyclic isocyanate compound represented by the formula (II) with at least one active hydrogen compound selected from polyol compounds, polythiol compounds except 1,2-bis[(2-mercaptopethyl)thio]-3-mercaptopropane, and thiol compounds having a hydroxyl group. In addition, lenses comprising this resin and processes for the preparation of the resin and the lenses are also disclosed herein.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03124722 A

(43) Date of publication of application: 28 . 05 . 91

(51) Int. Cl

C08G 18/74
G02B 1/04

(21) Application number: 01262204

(22) Date of filing: 09 . 10 . 89

(71) Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC

(72) Inventor: KANEMURA YOSHINOBU
SASAGAWA KATSUYOSHI
IMAI MASAO
SUZUKI YORIYUKI

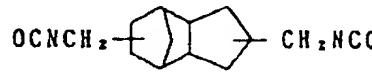
(54) URETHANE RESIN FOR LENS, LENS AND THEIR PRODUCTION

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title resin having a high refractive index, a low dispersion, excelling heat resistance and weathering resistance, a light weight and excellent impact resistance by reacting a specified alicyclic isocyanate compound with a specified active hydrogen compound.

CONSTITUTION: Alicyclic isocyanate compounds of formulas I and/or II [e.g. 2,5-bis(isocyanatomethyl)bicyclo[2.2.1] heptane or 3,8-bis(isocyanatomethyl) tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decane] are reacted with at least one active hydrogen compound selected from among a polyol compound, a polythiol compound and a hydroxythiol compound in an NCO to (SH+OH) (functional) molar ratio of 0.5-3.0. In this way, a urethane resin for lenses having a high refractive index, a very low dispersion, excellent heat resistance and weathering resistance, a light weight and excellent impact resistance can be obtained.



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-124722

⑬ Int. Cl.

C 08 G 18/74
G 02 B 1/04

識別記号

NFG

庁内整理番号

7602-4J
7102-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)5月28日

審査請求・未請求 請求項の数 8 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ウレタン系レンズ用樹脂及びレンズ及びそれらの製造方法

⑯ 特 願 平1-262204

⑰ 出 願 平1(1989)10月9日

⑱ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882

⑲ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510

⑳ 発 明 者 今 井 雅 夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10

㉑ 発 明 者 鈴 木 順 行 神奈川県鎌倉市長谷4-1-28

㉒ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 和田

1. 発明の名称

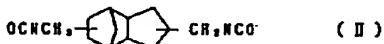
ウレタン系レンズ用樹脂及びレンズ及びそれらの製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 式(I)で表される脂環族イソシアナート化合物



および/または 式(II)



で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を反応させて得られるウレタン系レンズ用樹脂。

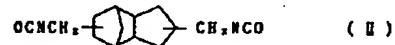
2) 式(I)で表される脂環族イソシアナート化合物および/または式(II)で表される脂環族イ

ソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を $\text{NCO}/(\text{SH} + \text{OH})$ (官能基) モル比が0.5 ~ 3.0となるように反応させて得られる請求項1記載のウレタン系レンズ用樹脂。

3) 式(I)で表される脂環族イソシアナート化合物



および/または 式(II)



で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を反応させて得られるウレタン系樹脂からなるレンズ。

4) 式(I)で表される脂環族イソシアナート化合物および/または式(II)で表される脂環族イ

特開平3-124722(2)

ソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を $\text{NCO}/(\text{SH} + \text{OH})$ (官能基) モル比が 0.5 ~ 3.0となるように反応させて得られる請求項3記載のウレタン系樹脂からなるレンズ。

5) 式(I)で表される脂環族イソシアナート化合物



および/または式(II)



で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を混合し、加熱硬化させることを特徴とするウレタン系レンズ用樹脂の製造方法。

6) 式(I)で表される脂環族イソシアナート化

物の製造方法。

8) 式(I)で表される脂環族イソシアナート化合物および/または式(II)で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を $\text{NCO}/(\text{SH} + \text{OH})$ (官能基) モル比が 0.5 ~ 3.0となるように混合し、柱型重合することを特徴とする請求項7記載のウレタン系樹脂からなるレンズの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、良好な光学特性と耐熱性を有するウレタン系レンズ用樹脂及びその樹脂からなるレンズ、さらにそれらの製造方法に関する。

(従来の技術)

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能なため近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学要素に急速に普及してきている。

合物および/または式(I)で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を $\text{NCO}/(\text{SH} + \text{OH})$ (官能基) モル比が 0.5 ~ 3.0となるように混合し、加熱硬化させることを特徴とする請求項5記載のウレタン系レンズ用樹脂の製造方法。

7) 式(I)で表される脂環族イソシアナート化合物



および/または式(II)



で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を混合し、柱型重合させることを特徴とするウレタン系樹脂からなるレン

これらの目的に現在広く用いられる樹脂としては、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート) (以下、D.A.C と称す) をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていことと、軽量であること、染色性に優れていこと、切削性および研磨性等の加工性が良好であるなどの種々の特徴を有している。

しかしながら、この樹脂は屈折率が無機レンズ ($n = 1.52$) に比べ $n = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るために、レンズの中心厚、コベ厚、および曲率を大きくする必要があり、全般的に肉厚になることが避けられない。このため、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の一つとして、イソシアナート化合物とジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応 (特開昭 57-136601)、もしくはテトラブロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応 (特開昭 58-164615) やジフェニ

ルスルフィド骨格を有するヒドロキシ化合物との反応（開昭 60-194401）により得られるポリウレタン系樹脂が知られている。

また、本出願人は、高屈折率レンズ用樹脂として、イソシアナート化合物と硫黄原子を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭 60-217229）、さらには、ポリチオール化合物との反応（特開昭 60-199016、同 62-267316、同 63-46213）より得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラスチックレンズを先に提案した。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら、これらの公知の樹脂によるレンズは、D.A.C を用いたレンズよりも屈折率は向上するもののまだ不充分であったり、また屈折率を向上させるべく分子内に多数のハロゲン原子或いは、芳香環を有する化合物を用いているために、耐候性が悪い、あるいは比重が大きいといった欠点を有している。

また、本発明者らが提案したプラスチックレンズにおいても屈折率的にまだ不充分であったり、

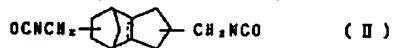
ガラスに比べ屈折率の割に分散が大きい、染色、コート等後加工での耐熱性が不足しているなどの問題があり、さらなる改良が望まれている。

（課題を解決するための手段）

この様な状況に鑑み、本発明者らはさらに検討を加えた結果、式（Ⅰ）で表される脂環族イソシアナート化合物



および／または 式（Ⅱ）

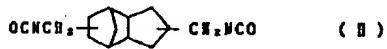


で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及び水酸基を有するチオール化合物より選ばれた少なくとも一種の活性水素化合物を反応させることにより屈折率が高く、極めて低分散であり、耐熱性、耐候性に優れ、軽量で耐衝撃性に優れたウレタン系レンズ用樹脂を与えることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は式（Ⅰ）で表される脂環族イソシアナート化合物



および／または 式（Ⅱ）



で表される脂環族イソシアナート化合物とポリオール化合物、ポリチオール化合物及び水酸基を有するチオール化合物とを反応させて得られる高屈折率で低分散であり、耐熱性、耐候性に優れ、軽量で耐衝撃性に優れたウレタン系レンズ用樹脂及びその樹脂からなるレンズ、さらにそれらの製造方法に関するものである。

本発明において用いられる式（Ⅰ）で表される脂環族イソシアナート化合物は、具体的には 2,5-ビス（イソシアナートメチル）ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,6-ビス（イソシアナートメチル）ビシクロ[2.2.1]ヘプタンであり、式（Ⅱ）

で表される脂環族イソシアナート化合物は、具体的には 3,8-ビス（イソシアナートメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、3,9-ビス（イソシアナートメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、4,8-ビス（イソシアナートメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、4,9-ビス（イソシアナートメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンである。これらは単独で用いることも、また二種以上を混合して用いてもよい。

本発明において用いられるポリオール化合物は、2 官能以上のポリオールであり、分子内に硫黄原子を含有しているものも含む。

具体的には 2 官能以上のポリオールとして、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオベンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタジ、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1,2-メチルグルコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール

ル、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロース、ジグリセロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブタジオール、シクロベンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]デカシージメタノール、ビシクロ[4.3.0]-ノナンジオール、ジシクロヘキサンジオール、トリシクロ[5.3.1.1]ドデカンジオール、ビシクロ[4.3.0]ノナンジメタノール、トリシクロ[5.3.1.1]ドデカシージエタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ[5.3.1.1]ドデカノール、スピロ[3.4]オクタンジオール、ブチルシクロヘキサンジオール、1,1-ビシクロヘキシリデンジオ-

ル、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、ビロガロール、(ヒドロキシナフチル)ビロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ジプロモネペンチルグリコール、エポキシ樹脂等のポリオールの他にシュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、シクロヘキサンカルボン酸、β-オキソシクロヘキサンプロピオン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、3-プロモプロピオン酸、2-プロモグリコール酸、ジカルボキシシクロヘキサン、ビロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸、

プロモフタル酸などの有機多官能酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物などが挙げられる。

さらにはこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらはそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

また硫黄原子を含有する2官能以上のポリオールとしては、例えば、ビス-[4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[4-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[4-(4-ヒドロキシシクロヘキシロキシ)スルフィド、ビス-[2-メチル-4-(ヒドロキシエトキシ)-6-ブチルフェニル]スルフィドおよびこれら

の化合物に水酸基当たり平均3分子以下のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加された化合物、ジ-(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、1,2-ビス-(2-ヒドロキシエチルメルカブト)エタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、1,4-ジチアン-2,5-ジオール、ビス(2,3-ジヒドロキシプロピル)スルフィド、テトラキス(4-ヒドロキシ-2-チアブチル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(商品名ビスフェノールS)、テトラブロモビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールS、6,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1,3-ビス(2-ヒドロキシエチルチオエチル)シクロヘキサン等が挙げられる。

さらにはこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらはそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

また、本発明において用いられるポリチオール

特開平3-124722(5)

化合物は、2官能以上のポリチオールであり、メルカブト基以外にも少なくとも1つの硫黄原子を含有するものも含む。

具体的には2官能以上のポリチオールとしては、
例えば、メタンジチオール、1,2-エタンジチオール、1,1-プロパンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、2,2-ブロバンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,2,3-ブロバントリチオール、1,1-シクロヘキサンジチオール、1,2-シクロヘキサンジチオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメトキシブタン-1,2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2,3-ジチオール、ビンクロ(2,2,1)ペプタ-*exo*-*cis*-2,3-ジチオール、1,1-ビス(メルカブトメチル)シクロヘキサン、チオリンゴ酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、2,3-ジメルカブトコハク酸(2-メルカブトエチルエステル)、2,3-ジメルカブト-1-ブロパノール(2-メルカブトアセテート)、2,3-ジメルカブト-1-

1,3-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,4-
-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2-ビ
ス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,3-ビス
(メルカブトエチル)ベンゼン、1,4-ビス(メ
ルカブトエチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカ
ブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メ
ルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス
(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2-
ビス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、
1,3-ビス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼ
ン、1,4-ビス(メルカブトエチレンオキシ)ベ
ンゼン、1,2,3-トリメルカブトベンゼン、
1,2,4-トリメルカブトベンゼン、1,3,5-トリ
メルカブトベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブ
トメチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブ
トメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブ
トメチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブ
トエチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブ
トエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブ
トエチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブ

一プロパノール（3-メルカブトアセテート）、ジエチレングリコールビス（2-メルカブトアセテート）、ジエチレングリコールビス（3-メルカブトプロピオネート）、1,2-ジメルカブトプロピルメチルエーテル、2,3-ジメルカブトプロピルメチルエーテル、2,2-ビス（メルカブトメチル）-1,3-プロパンジチオール、ビス（2-メルカブトエチル）エーテル、エチレングリコールビス（2-メルカブトアセテート）、エチレングリコールビス（3-メルカブトプロピオネート）、トリメチロールプロパンビス（2-メルカブトアセテート）、トリメチロールプロパンビス（3-メルカブトプロピオネート）、ベンタエリスリトールテトラキス（2-メルカブトアセテート）、ベンタエリスリトールテトラキス（3-メルカブトプロピオネート）等の脂肪族ポリチオール、及びそれらの塩素置換体、臭素置換体等ハロゲン置換化合物、1,2-ジメルカブトベンゼン、1,3-ジメルカブトベンゼン、1,4-ジメルカブトベンゼン、1,2-ビス（メルカブトメチル）ベンゼン、

メチレンオキシ) ベンゼン、 1,2,4-トリス
(メルカブトメチレンオキシ) ベンゼン、 1,3,5-
-トリス(メルカブトメチレンオキシ) ベンゼン、
1,2,3-トリス(メルカブトエチレンオキシ) ベ
ンゼン、 1,2,4-トリス(メルカブトエチレンオ
キシ) ベンゼン、 1,3,5-トリス(メルカブトエ
チレンオキシ) ベンゼン、 1,2,3,4-テトラメル
カブトベンゼン、 1,2,3,5-テトラメルカブトベ
ンゼン、 1,2,4,5-テトラメルカブトベンゼン、
1,2,3,4-テトラキス(メルカブトメチル) ベン
ゼン、 1,2,3,5-テトラキス(メルカブトメチル)
ベンゼン、 1,2,4,5-テトラキス(メルカブトメ
チル) ベンゼン、 1,2,3,4-テトラキス(メルカ
ブトエチル) ベンゼン、 1,2,3,5-テトラキス
(メルカブトエチル) ベンゼン、 1,2,4,5-テト
ラキス(メルカブトエチル) ベンゼン、 1,2,3,4
-テトラキス(メルカブトメチレンオキシ) ベン
ゼン、 1,2,3,5-テトラキス(メルカブトメチ
レンオキシ) ベンゼン、 1,2,4,5-テトラキス(メ
ルカブトメチレンオキシ) ベンゼン、 1,2,3,4-

テトラキス（メルカブトエチレンオキシ）ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス（メルカブトエチレンオキシ）ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス（メルカブトエチレンオキシ）ベンゼン、2,2'-ジメルカブトビフェニル、4,4'-ジメルカブトビフェニル、4,4'-ジメルカブトビベンジル、2,5-トルエンジチオール、3,4-トルエンジチオール、1,4-ナフタレンジチオール、1,5-ナフタレンジチオール、2,6-ナフタレンジチオール、2,7-ナフタレンジチオール、2,4-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、4,5-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、9,10-アントラセンジメタンチオール、1,3-ジ（p-メトキシフェニル）プロパン-2,2-ジチオール、1,3-ジフェニルプロパン-2,2-ジチオール、フェニルメタン-1,1-ジチオール、2,4-ジ（p-メルカブトフェニル）ベンタン等の芳香族ポリチオール、また2,5-ジクロロベンゼン-1,3-ジチオール、1,3-ジ（p-クロロフェニル）プロパン-2,2-ジチオール、3,4,5-トリプロム-1,2-ジメ

ルカブトベンゼン、2,3,4,6-テトラクロル-1,5-ビス（メルカブトメチル）ベンゼン等の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換芳香族ポリチオール、また2-メチルアミノ-4,6-ジチオール-sy-トリアジン、2-エチルアミノ-4,6-ジチオール-sy-トリアジン、2-アミノ-4,6-ジチオール-sy-トリアジン、2-モルホリノ-4,6-ジチオール-sy-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4,6-ジチオール-sy-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ジチオール-sy-トリアジン、2-フェノキシ-4,6-ジチオール-sy-トリアジン、2-チオベンゼンオキシ-4,6-ジチオール-sy-トリアジン、2-チオブチルオキシ-4,6-ジチオール-sy-トリアジン等の複素環を含有したポリチオール、及びそれらの塩素置換体、臭素置換体等ハロゲン置換化合物が挙げられる。

これらはそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

メルカブト基以外にも少なくとも1つの硫黄原

子を含有する2官能以上のポリチオールとしては、例えば、1,2-ビス（メルカブトメチルチオ）ベンゼン、1,3-ビス（メルカブトメチルチオ）ベンゼン、1,4-ビス（メルカブトメチルチオ）ベンゼン、1,2-ビス（メルカブトエチルチオ）ベンゼン、1,3-ビス（メルカブトエチルチオ）ベンゼン、1,4-ビス（メルカブトエチルチオ）ベンゼン、1,2,3-トリス（メルカブトメチルチオ）ベンゼン、1,2,4-トリス（メルカブトメチルチオ）ベンゼン、1,3,5-トリス（メルカブトメチルチオ）ベンゼン、1,2,3-トリス（メルカブトエチルチオ）ベンゼン、1,2,4-トリス（メルカブトエチルチオ）ベンゼン、1,3,5-トリス（メルカブトエチルチオ）ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス（メルカブトメチルチオ）ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス（メルカブトメチルチオ）ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス（メルカブトメチルチオ）ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス（メルカブトエチルチオ）ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス（メルカブトエチルチオ）ベンゼン、

1,2,4,5-テトラキス（メルカブトエチルチオ）ベンゼン等、及びこれらの核アルキル化物等の芳香族ポリチオール、ビス（メルカブトメチル）スルフィド、ビス（メルカブトエチル）スルフィド、ビス（メルカブトプロピル）スルフィド、ビス（メルカブトメチルチオ）メタン、ビス（3-メルカブトエチルチオ）メタン、ビス（3-メルカブトプロピルチオ）エタン、1,2-ビス（2-メルカブトエチルチオ）エタン、1,2-ビス（3-メルカブトプロピル）エタン、1,3-ビス（メルカブトメチルチオ）プロパン、1,3-ビス（2-メルカブトエチルチオ）プロパン、1,3-ビス（3-メルカブトプロピルチオ）プロパン、1,2,3-トリス（メルカブトメチルチオ）プロパン、1,2,3-トリス（2-メルカブトエチルチオ）プロパン、1,2,3-トリス（3-メルカブトプロピルチオ）プロパン、1,2,3-トリス（メルカブトメチルチオ）メタン、テトラキス（メルカブトメチルチオメチル）メタン、テトラキス（2-メルカブトエチルチオメチル）メタン、テトラキス（3-

—メルカブトプロビルチオメチル)メタン、ビス(2,3-ジメルカブトプロビル)スルフィド、2,5-ジメルカブト-1,4-ジチアン、ビス(メルカブトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトプロビル)ジスルフィド等、及びこれらのチオグリコール酸及びメルカブトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシプロビルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロ

シエチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシプロビルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシプロビルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、2-メルカブトエチルエーテルビス(2-メルカブトアセテート)、2-メルカブトエチルエーテルビス(3-メルカブトプロピオネート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-メルカブトアセテート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(3-メルカブトプロピオネート)、チオジグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4,4-チオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4,4-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカブトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3-

—ジメルカブトプロビルエステル)、ジチオグリコール酸ビス(2,3-ジメルカブトプロビルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカブトプロビルエステル)等の脂肪族ポリチオール、3,4-チオフェンジチオール、ビスマチオール等の複素環化合物等が挙げられる。

さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

また、本発明に用いられるヒドロキシ基を有するチオール化合物は、メルカブト基以外にみ少なくとも1つの硫黄原子を含有するものも含む。具体的には例えば、2-メルカブトエタノール、3-メルカブト-1,2-プロパンジオール、グルセリンジ(メルカブトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカブトシクロヘキサン、2,4-ジメルカブトフェノール、2-メルカブトイドロキノン、4-メルカブトフェノール、3,4-ジメルカブト-2-プロパノール、1,3-ジメルカブ

ト-2-プロパノール、2,3-ジメルカブト-1-プロパノール、1,2-ジメルカブト-1,3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカブトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3-メルカブトプロピオネート)、ペンタエリスリトールビス(3-メルカブトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールペントキス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシメチルトリス(メルカブトエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカブトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4-メルカブトジフェニルスルホン、2-(2-メルカブトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカブトプロピオネート)、ジメルカブトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメチルトリス(メルカブトエチルチオメチル)メタン等が挙げられる。

さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体の

ハロゲン置換体を使用してもよい。

これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

これら活性水素化合物と式(I)で表わされる脂環族イソシアナート化合物及び/又は式(II)で表わされる脂環族イソシアナート化合物の使用割合は、NCO/(SII+OII)の官能基モル比が通常0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。

本発明のプラスチックレンズは、ウレタン樹脂及び/又はチオカルバミン酸S-アルキルエステル樹脂を素材とするものであり、イソシアナート基とヒドロキシ基及び/又はメルカブト基によるウレタン結合及び/又はチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合を主体とするが、目的によつては、それ以外にアロハネート結合、ウレヤ結合、ピウレット結合等を含有しても、勿論差し支えない。たとえばウレタン結合やチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合に、さらにイソシアナート基を反応させて架橋密度を増大させることは好

ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応速度を少なくとも100℃以上に高くし、イソシアナート成分を多く使用する。あるいは、また、アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ピウレット結合を利用することもできる。

このようにイソシアナート化合物と反応するポリオール化合物、ポリチオール化合物、ヒドロキシ基を有するチオール化合物以外のものを使用する場合には、特に着色の点に留意する必要がある。

また、目的に応じて公知の成形法におけると同様に、鎮延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加してもよい。

所望の反応速度に調整するために、チオカルバミン酸S-アルキルエステル或いはポリウレタンの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜に添加することもできる。

本発明のレンズは通常、注型量合により得られる。

具体的には式(I)で表わされる脂環族イソシ

アナート化合物及び/又は式(II)で表わされる脂環族イソシアナート化合物と、ポリオール化合物、ポリチオール化合物及びヒドロキシ基を有するチオール化合物から選ばれた少なくとも一種以上の活性水素化合物を混合する。この混合液を必要に応じ適当な方法で脱泡を行なったのち、モールド中に注入して通常低温から高溫へ徐々に加热し重合させる。

このようにして得られる本発明のウレタン系レンズ用樹脂は、高屈折率で低分散であり、耐熱性、耐候性に優れ、軽量で耐衝撃性に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学系子素材として好適である。

また本発明のウレタン系樹脂を素材とするレンズは、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防暴性付与、あるいはファンション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。尚、得られたレンズ用樹脂の性能試験のうち、屈折率、アッペ数、耐候性、耐熱性、外観は以下の試験法により評価した。

屈折率、アッペ数：ブルフリッヒ屈折計を用い20℃で測定した。

耐候性：サンシャインカーボンアーチランプを装備したウェザーオメーターにレンズ用樹脂をセットし、200時間経たところでレンズを取り出し試験前のレンズ用樹脂と色相を比較した。評価基準は変化なし(○)、わずかに黄変(△)、黄変(×)とした。

耐熱性：サーモメカニカルアナライザー(バーキンエルマー社(米国))を用いて試験片に5g加重し、2.5℃/分で加熱して熱変形開始温度を測定した。

外観：目視により観察した。

実施例1

2.5-ビス(イソシアナートメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタンと2.6-ビス(イソシアナートメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン(1:1)の混合物40gと、テトラキス(2-メルカブトエチルチオメチル)メタン42.8gを混合し、ジブチルチングラウレート0.08gを加え均一とした後、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入し、加熱硬化させた。こうして得られた樹脂は無色透明で耐候性に優れ、屈折率n_D = 1.62、アッペ数v_d = 41、熱変形開始温度は125°Cであった。

実施例2

3.8-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]デカン、3.9-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]デカン、4.8-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]デカン、4.9-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]デカン(1:1:1:1)の混合物47.8gとテトラキス

(2-メルカブトエチルチオメチル)メタン42.8gを混合し、ジブチルチングラウレート0.09gを加え均一とした後、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入し、加熱硬化させた。こうして得られた樹脂は無色透明で耐候性に優れ、屈折率n_D = 1.62、アッペ数v_d = 41、熱変形開始温度は125°Cであった。

実施例3～8、比較例1～3

実施例1、2と同様にして第1表の組成で樹脂を合成し、評価結果を第1表に示した。

第1表

	イソシアナート化合物 (イソシアナート基のモル数)	活性水素化合物 (活性水素基のモル数)	n _D	v _d	耐候性	耐候性 (°C)	外観
実施例3	実施例1で使用した組成のイソシアナート(1.0)	ベンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)(1.0)	1.56	45	○	118	無色透明
4	実施例2で使用した組成のイソシアナート(1.0)	†(1.0)	1.56	46	○	122	〃
5	実施例1で使用した組成のイソシアナート(1.0)	テトラキス(2-ヒドロキシエチルチオメチル)メタン(1.0)	1.56	45	○	145	〃
6	実施例2で使用した組成のイソシアナート(1.0)	†(1.0)	1.56	45	○	143	〃
7	実施例1で使用した組成のイソシアナート(1.0)	グリセリン1,3-ビス(2-メルカブトアセテート)(1.0)	1.55	45	○	102	〃
8	実施例2で使用した組成のイソシアナート(1.0)	†(1.0)	1.55	46	○	105	〃
比較例1	ヘキサメチレンジイソシアナート(1.0)	ベンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)(1.0)	1.56	44	○	61	〃
2	イソホロンジイソシアナート(1.0)	テトラキス(2-メルカブトエチルチオメチル)プロパン(1.0)	1.60	40	○	138	〃
3	キシリレンジイソシアナート(1.0)	ベンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)(1.0)	1.59	36	○	84	〃